

[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1125640A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94120022.1

[51]Int.Cl⁶

B01J 27/24

[43]公开日 1996年7月3日

[22]申请日 94.12.28

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72]发明人 吴越 叶兴凯 谢文华 杨向光

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

C10L 1/04

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 异丁烷与丁烯烷基化固体杂多酸盐催化剂

[57]摘要

本发明属于异丁烷与丁烯烷基化的固体杂多酸盐催化剂。

本发明选择由磷钨，磷钼，硅钨，硅钼四种杂多酸合成的碱金属(Cs,K)和铵(NH₄⁺, N(C₂H₅)₂⁺)盐作为催化剂，催化异丁烷和丁烯的烷基化，烷基化油中烷烃组份占95%以上，以烯烃重量计的最佳油收率大于150%，催化剂在反应中不失活，可以使用多次，由于它没有硫酸和氢氟酸的强腐蚀性及毒性又有高于这两种酸的催化性能，可望取代这两种酸为烷基化反应的催化剂。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种异丁烷与丁烯烷基化固体杂多酸盐催化剂, 其特征在于采用由磷钨, 磷钼, 硅钨, 硅钼四种杂多酸合成的碱金属 (Cs, K) 和铵 (NH_4^+ , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$) 盐作为催化剂, 碱金属和铵离子含量的变动范围(克分子比): 磷系列为0.5-3.0, 硅系列为0.5-4.0. 催化异丁烷和丁烯的烷基化的反应温度为30℃, 烷烯比为15:1, 烷基化油中烷烃组份占95%以上, 以烯烃重量计的最佳油收率大于150%.

说明书

异丁烷与丁烯烷基化固体杂多酸盐催化剂

本发明属于异丁烷与丁烯烷基化的固体杂多酸盐催化剂。

随着现代交通事业的发展, 对内燃机燃料的需求量及燃料的质量要求越来越高. 全世界汽油及其添加剂的产量是所有化学品中最高的, 以异丁烷与丁烯烷基化方法合成得到的是具有优良抗震性的发动机燃料. 这种汽油辛烷值高, 敏感性低, 无芳烃组份, 烯烃含量很低, 燃烧后对环境的污染小. 本世纪40年代先后发明了硫酸和氢氟酸为催化剂催化异丁烷与丁烯烷基化合成汽油的方法. 其中硫酸法装置世界上已有70多套, 氢氟酸法已有100多套. 总计生产烷基化汽油2000多万吨硫酸法以98%的浓硫酸为催化剂, 氢氟酸法以90%的HF为催化剂. 这两种酸都是具有强腐蚀性, 易造成对环境的严重污染, 危害人类健康的物质. 因而几十年来, 各国科学家都在探索新的催化剂以取代这两种催化剂, 使用了分子筛, 超强酸(SO_4/ZrO_2), 离子交换树脂, 附载的 BF_3 等物质为催化剂, 但这些探索性的研究并没有成功. 催化剂失活的问题没有解决. 这是固体酸催化剂共有的问题, A. Corma, A. Martinez, Catal. Rev. -Sci. Eng. 35(4) 483-570 (1993) 已作公开的报导. 因为由氧化物组成的固体酸催化剂一般都需要在较高的反应温度下才有足够的活性, 这时就会招致烯烃叠合, 产生高分子产物使催化剂结炭并失活. 因此寻找新的合成烷基化汽油的催化剂已被视为世界性的难题及催化领域内几个急待解决的问题之一.

杂多酸优异的催化性能已在许多有机反应中表现出来. 是许多已工业化的有机酸催化工业中十分有效的催化剂. 科学通报39 (15) 1392 (1994)

徐征, 吴越等人公开了一种在固相附载条件下试验过异丁烷与丁烯的烷基化反应, 然而和其他固体酸催化剂一样, 结果也有叠合反应发生, 只有很少的烷基化活性。

本发明的目的是以固体杂多酸盐为催化剂催化异丁烷与丁烯烷基化制取烷基化汽油。

本发明提供了一种新的合成烷基化油的催化剂, 是由磷钨, 磷钼, 硅钨, 硅钼四种杂多酸合成的碱金属 (Cs, K) 和铵 (NH_4^+ , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$) 盐作为催化剂, 碱金属和铵离子含量的变动范围 (克分子比): 磷系列为 0.5-3.0, 硅系列为 0.5-4.0。催化异丁烷和丁烯的烷基化的反应温度为 30°C , 烷烯比为 15:1, 烷基化油中烷烃组份占 95% 以上, 以烯烃重量计的最佳油收率大于 150%。

本发明得到的烷基化汽油其成份分析优于用硫酸法得到的烷基化汽油成份, 无 $>\text{C}_9\sim\text{C}_{12}$ 的产物生成, 对烷基化油中高辛烷值成份的三甲基戊烷的生成选择性更高, 催化剂在反应中不失活, 可以使用多次, 不溶于烃相, 易于和产物分离, 烃相可不经碱洗, 水洗直接经蒸馏即可得到主要成分为三甲基戊烷的烷基化汽油, 分离出来的未反应原料可循环使用, 由于它没有硫酸和氢氟酸的强腐蚀性及毒害性又有高于这两种酸的催化性能, 可望取代以硫酸或氢氟酸为烷基化反应的催化剂。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1:

精确称取 0.5 克 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}$ 至反应器中, 加入烷烯比为 15 的烷烃和烯烃, 其中烯烃重 0.4378 克, 30°C 反应 2 小时, 得烷基化油 0.8118 克, 以烯烃

(重量)计油收率185.4%, C8烷烃选择性100%. 催化剂分离后100℃烘干2小时后再次使用, 反应条件同上, 得到油收率为138.4%, 第三次使用油收率为136.6%, C8烷烃选择性均为100%.

实施例2.

精确称取0.5克 $K_{0.5}H_{2.5}PW_{12}$ 至反应器中, 加入烷烯比为15的烷烃和烯烃, 其中烯烃重0.4378克, 30℃反应2小时, 得烷基化油0.5856克, 油收率133.7%, C8烷烃选择性100%. 催化剂分离后100℃烘干2小时后再次使用, 反应条件同上, 得到油收率为129.1%, 第三次使用油收率为120.1%, C8烷烃选择性均为100%.

实施例3.

精确称取0.5克 $(NH_4)_{1.5}H_{2.5}PW_{12}$ 至反应器中, 加入烷烯比为15的烷烃和烯烃, 其中烯烃重0.4378克, 30℃反应2小时, 得烷基化油0.6556克, 以烯烃(重量)计油收率149.7%, C8烷烃选择性100%. 催化剂分离后100℃烘干2小时后再次使用, 反应条件同上, 得到油收率为114.0%, 第三次使用油收率为112.1%, C8烷烃选择性均为100%.

实施例4.

精确称取0.5克 $Cs_{1.5}H_{1.5}PW_{12}$ 至反应器中, 加入烷烯比为15的烷烃和烯烃, 其中烯烃重0.4378克, 25℃反应2小时, 得烷基化油0.3876克, 以烯烃(重量)计油收率88.5, C8烷烃选择性100%.

实施例5:

精确称取0.5克 $C_{8}H_{16}PW_{12}$ 至反应器中,加入烷烯比为8的烷烃和烯烃,其中烯烃重0.4378克,30℃反应2小时,得烷基化油0.3062克,以烯烃(重量)计油收率69.9%,C8烷烃选择性100%.

Abstract of CN1125640

The catalyst for alkanisation of isobutane and butylene is the alkali-metal (Cs, K) and ammonium (NH_4^+ , NCC_2H_5^+) salt of 4 heteropoly acids (PW_{12} , PMo_{12} , SiW_{12} and SiMo_{12}). The alkanised oil contains 95% or more alkane component and oil yield rate is more than 150% (in oil weight). It features not deactivating during reaction, and no strong corrosion and poison.